



University of Groningen

## Lattice dynamics and thermal diffuse scattering for molecular crystals

Kroon, Peter Anthonie

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

1977

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Kroon, P. A. (1977). Lattice dynamics and thermal diffuse scattering for molecular crystals. VRB Offsetdrukkerij bv Groningen.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## S A M E N V A T T I N G

Het wordt de laatste jaren steeds meer gebruikelijk om gemeenten röntgen-diffractie intensiteiten, bestemd voor de nauwkeurige bepaling van kristalstructuren, te corrigeren voor thermisch diffuse verstrooiing (TDS). Deze correcties zijn zeer belangrijk wanneer men, behalve in de posities, tevens is geïnteresseerd in de temperatuur parameters van de atomen. Hoge nauwkeurigheid, en dus eliminatie van systematische fouten, is in het bijzonder vereist voor de bestudering van de elektronendichtheidsverdeling, om na te kunnen gaan hoe deze voor gebonden atomen verschilt van een superpositie van dichtheden voor niet gebonden atomen. Door verschillende auteurs (Cochran & Pawley, 1964; Cochran, 1969; Rouse & Cooper, 1969; Stevens, 1974) zijn uitdrukkingen voor de TDS correctie afgeleid. Echter in al deze uitdrukkingen worden alleen acoustische takken beschouwd in de "long-wave" benadering, welke inhoudt dat, afgezien van een lineair verloop van de frekwenties met de golfvector  $\underline{k}$ , kortgolvlige acoustische vibraties zich gedragen als langgolvlige. Voor deze vibraties geldt dat alle atomen in de cel zich bewegen in de zelfde richting en met dezelfde amplitude. De "long-wave TDS" kan berekend worden uit bijvoorbeeld elastische constanten. In een werkelijk kristal kunnen de (complexe) amplitude vektoren van verschillende atomen in dezelfde cel een ongelijke grootte, richting en fase hebben.

Door Helmholtz (1975) werd onderzocht welke fouten in de verschildichtheden ontstaan als gevolg van de verwaarlozing van TDS correcties. Hij paste evenals de bovengenoemde auteurs de long-wave benadering toe, en kwam tot de tamelijk geruststellende conclusie dat de verwaarlozing van TDS correcties geen noemenswaardige invloed op de atoom posities heeft, dat het grootste deel van het TDS effect terecht komt in de schaalfactor en in de temperatuur parameters, en dat fouten in de verschildichtheden klein zijn.

Het hoofddoel van het onderzoek beschreven in dit proefschrift is na te gaan in hoeverre Helmholtz's conclusies mogelijkzins zijn beïnvloed door de gemaakte benaderingen omtrent

het karakter van de roostervibraties. Daar elastische constanten geen informatie bevatten omtrent de faserelaties tussen amplitudes van verschillende atomen voor dezelfde roostervibratie, omtrent de optische takken en de acoustische modes met grotere golfvectoren, worden in ons werk de benodigde gegevens verkregen uit roosterdynamische berekeningen. Er wordt daartoe gebruik gemaakt van een model van harmonisch trillende starre moleculen. De interacties tussen deze moleculen worden beschreven als de som van paarsgewijze interatomaire interacties.

In hoofdstuk 2 wordt een roosterdynamisch model beschreven in de pseudoharmonische benadering voor een kristal bestaande uit starre moleculen, uitgaande van de reeds lang bekende theorie voor atomaire kristallen (zie bijv. Maradudin et al., 1963). De uitdrukkingen worden gegeven voor de translatie (T), libratie (L) en de schroeftensor (S) welke de star-lichaam vibraties van moleculen beschrijven. Er werd een computer programma geschreven, gebaseerd op de in dit hoofdstuk beschreven theorie, dat de dynamische matrix en zijn eigenvectoren en eigenwaarden berekent uitgaande van de statische kristalstructuur en een set atoom-atoom interactie functies. Dit programma is beknopt beschreven in appendix C.

In hoofdstuk 3 worden de formules voor de eerste en tweede orde TDS intensiteitsverdelingen afgeleid. Met name de eerste orde TDS piekt ter plaatse van de Bragg maxima, doordat de amplitudes van de acoustische roostervibraties oneindig groot worden voor golfvectoren  $\underline{k}$  naderend tot nul. Dientengevolge wordt de TDS bijdrage aan de gemeten reflecties niet geëlimineerd met de normale ondergrond correctie procedure. De afgeleide formules laten zien dat de eerste orde TDS ongeveer evenredig is met T en  $|\underline{S}|^2$ , en de tweede orde TDS met  $T^2$  en  $|\underline{S}|^4$ . Dit betekent dat in het bijzonder bij hoge temperaturen en voor hoge orde reflecties grote correcties noodzakelijk kunnen zijn. Er wordt aangegeven hoe deze correcties in principe kunnen worden uitgevoerd. De formules uit dit hoofdstuk en de numerieke integratie procedure,

besproken in het volgende hoofdstuk, worden gebruikt in het computer programma dat in het volgende hoofdstuk wordt beschreven.

Hoofdstuk 4 bespreekt de atoom potentiaal functie en de roosterdynamische berekeningen. Het wordt aan de numerieke integratie procedure toegevoegd van de roostervibraties de S tensoren, in verband met de amplitudes bij  $\underline{k}=0$ . Een computer programma voor verdere berekening van de theoretische berekende en experimenteel bepaalde kwantiteiten en geluidssnelheden wordt gegeven. De posities van de waterstof atomen en de keuze van de posities voor de neutronen uit bijvoorbeeld neutron scattering worden de uitkomst van de berekening van de theoretische functies. Met de gekozen parameters worden de bindingen dispersie relaties berekend met (schaarse) experimenteel bepaalde golvige roostervibraties. De berekening kan worden verkregen. De resultaten worden laten in kwantitatieve zin worden vergeleken met de berekende dispersie curve. Het resultaat is redelijk overeen met de experimenteel bepaalde curve.

Het eerste deel van het hoofdstuk bespreekt de van eerste orde TDS correctie. Het wordt aangegeven de verandering in deze correctie procedure. Het wordt aangegeven de invloed daarvan op de eerste orde TDS benaderde roosterdynamisch model. Het wordt aangegeven de opzet van de kleinste afwijkingen in par. 5.6. In eerste orde TDS wordt van de acoustische vibraties de veranderingen in de parameters

besproken in het volgende hoofdstuk, zijn verwerkt in een computer programma dat in het kort is beschreven in appendix D.

Hoofdstuk 4 bespreekt de keuze van een geschikte set atoom-atoom potentiaal functies en enkele bijzonderheden van de roosterdynamische berekeningen. Er wordt met name aandacht besteed aan de numerieke integratie over golfvectoren  $\underline{k}$  van de bijdragen van de roostervibraties aan de TDS intensiteit en de T, L en S tensoren, in verband met de singulariteit van de acoustische amplitudes bij  $\underline{k}=0$ . Een geschikte set atoom-atoom potentialen voor verdere berekeningen werd gekozen door vergelijking van berekende en experimentele waarden voor Raman en infrarood frequenties en geluidssnelheden. Bij deze berekeningen werden tevens de posities van de waterstofatomen gevarieerd. Het bleek dat de keuze van de posities voor deze atomen, als deze niet bekend zijn uit bijvoorbeeld neutronendiffractie, soms even belangrijk is voor de uitkomst van de berekeningen als de keuze van de potentiaal functies. Met de gekozen functies werden voor twee verbindings dispersie relaties berekend. Vergelijking met (schaarse) experimentele gegevens laat zien dat voor langgolvige roostervibraties een goede kwantitatieve overeenstemming kan worden verkregen. De resultaten voor de kortgolvige vibraties laten in kwantitatieve zin te wensen over. De algemene vorm van de berekende dispersie curven komt echter in de meeste gevallen redelijk overeen met de experimentele curven.

Het eerste deel van hoofdstuk 5 beschrijft de berekening van eerste orde TDS correcties voor naftaleen bij 100 K. De verandering in deze correcties als gevolg van verschillende benaderingen in het roosterdynamische model worden besproken, alsmede de invloed daarvan op de structuur parameters. De toegepaste benaderde roosterdynamische modellen zijn gegeven in par. 5.2 en de opzet van de kleinste kwadraten verfijningen wordt besproken in par. 5.6. In eerste instantie worden alleen TDS bijdragen van de acoustische vibraties beschouwd. In tabel 5-5 worden de veranderingen in de parameters gegeven tengevolge van het toe-

voegen van de (benaderde) TDS intensiteiten aan de Bragg intensiteiten. De resultaten verkregen met het "exakte" star-lichaam model tonen aan dat, wanneer geen TDS correcties worden uitgevoerd, de fouten in de atoom posities verwaarloosbaar klein zijn, zoals eerder werd geconcludeerd uit Helmholtz's long-wave berekeningen. De fouten in de schaalfactor en de translatie tensor  $T$  zijn echter aanzienlijk. Met name is het belangrijk dat de optredende fouten niet gelijk zijn voor lage en hoge orde verfiningen. Het blijkt dat een groot deel van de fouten in de structuur parameters en de schaalfactor worden geëlimineerd wanneer TDS correcties worden uitgevoerd met het long-wave model. Een veel betere benadering van de "exakte" TDS correcties wordt echter verkregen wanneer de variatie van de vibratie frekwenties met de golfvector  $k$  op de juiste wijze in rekening wordt gebracht, terwijl de eigenvectoren nog worden benaderd met de long-wave theorie. De bijdrage van de optische takken van de dispersie relaties aan de TDS correcties blijkt zo klein te zijn dat deze gerust kan worden verwaarloosd. Berekening van de tweede orde TDS op basis van het "exakte" star lichaam model, zoals wordt besproken in het laatste deel van het hoofdstuk, blijkt zo'n tijdrovende procedure te zijn dat dit in de praktijk nauwelijks uitvoerbaar is. Voor twee reflecties zijn we er slechts in geslaagd de tweede orde TDS intensiteitsverdeling voor een beperkt gebied rondom deze reflecties te berekenen volgens de exakte en de long-wave methode. Uit de resultaten blijkt dat het long-wave model het pieken van de tweede orde TDS ter plaatse van de reciproke roosterpunten in hoge mate overdrijft. Als gevolg hiervan wordt de tweede orde TDS correctie aanzienlijk te groot berekend. Het lijkt daarom, zolang de rekentechnische mogelijkheden niet verder strekken dan de long-wave tweede orde TDS, beter in het geheel geen tweede orde correcties uit te voeren.

Tenslotte wordt in hoofdstuk 6 nagegaan in hoeverre een eenvoudig model, dat de koppeling van moleculaire beweging verwaarloost door voor het beschouwde molecuul een stationaire omgeving aan te nemen, in staat is amplitudes en frekwenties van moleculaire

star lichaam trillings  
tatieve overeenstemming  
berekende waarden bl  
tegen geven de energ  
rotatie uitwijkingen  
een goede indruk van  
en van de temperatuur  
de profielen een even  
- of in andere woorden  
benadering aan het li  
kan nuttig zijn om vo  
mische berekening een  
van het kristal.

h de Bragg inten-  
kte" star-lichaam  
es worden uitge-  
oosbaar klein zijn,  
s long-wave bere-  
ranslatie tensor  
angrijk dat de op-  
hoge orde verrij-  
fouten in de struk-  
imineerd wanneer  
-wave model. Een  
rrecties wordt  
ibratie frekwenties  
ening wordt gebracht,  
met de long-wave  
van de dispersie  
in te zijn dat deze  
an de tweede orde  
odel, zoals wordt  
tuk, blijkt zo'n  
praktijk nauwelijks  
er slechts in ge-  
ing voor een beperkt  
volgens de  
taten blijkt dat  
e orde TDS ter plaatse  
overdrijft. Als gevolg  
aanzienlijk te groot  
technische mogelijk-  
tweede orde TDS, beten  
it te voeren.

an in hoeverre een  
culaire beweging ver-  
l een stationaire omge-  
ekwenties van moleculaire

star lichaam trillingen in kristallen te beschrijven. De kwanti-  
tatieve overeenstemming tussen experimentele en met dit model  
berekende waarden blijkt nogal onbevredigend te zijn. Daaren-  
tegen geven de energie profielen als functie van translatie en  
rotatie uitwijkingen van de moleculen uit hun evenwichtspositie  
een goede indruk van de anisotropie van de molecuultrillingen  
en van de temperatuurafhankelijkheid daarvan. Tevens brengen  
de profielen een eventueel anharmonisch karakter van de trillingen  
- of in andere woorden - een ontoereikendheid van de harmonische  
benadering aan het licht. Toepassing van het vereenvoudigde model  
kan nuttig zijn om voorafgaand aan een uitgebreide roosterdyna-  
mische berekening een inzicht te krijgen in het dynamische gedrag  
van het kristal.